УДК [546.162.13+546.162.15]: 544.344.016

РАВНОВЕСИЕ КОНДЕНСИРОВАННАЯ ФАЗА-ПАР В СИСТЕМЕ UF_6–BrF_3

И.И. Жерин, В.Ф. Усов, Р.В. Оствальд, Р.В. Калайда, Г.Н. Амелина, Н.Б. Егоров

Томский политехнический университет
E-mail: tpurom@mail.ru

Изучено фазовое равновесие конденсированная фаза-пар в системе UF_6—BrF_3. Определены области растворимости UF_6 в BrF_3 при температурах от 283,15 до 333,15 К. Показано положительное отклонение системы от закона Рауля, проведено сравнение полученных экспериментальных данных с литературными по равновесию жидкость-твёрдое тело.

Интерес к бинарной системе UF_6–BrF_3 определяется применением трифторида брома в ядерной энергетике в качестве фторирующего реагента. При взаимодействии соединений урана и BrF_3 образуются UF_6, BrF и Br_2. На этой реакции основано применение трифторида брома в перспективных процессах переработки облучённого ядерного топлива. При применении BrF_3 возникает необходимость разделения смеси UF_6–BrF_3 на индивидуальные компоненты.

Изучение фазового равновесия в бинарной системе UF_6–BrF_3 проводили в рамках работ по исследованию равновесия жидкость-пар в тройной системе UF_6–IF_5–BrF_3. Ранее [1] нами было изучено парожидкостное равновесие в бинарной системе UF_6–BrF_3 при 343,15 и 353,15 К, где было показано, что при этих температурах компоненты этой системы неограниченно растворимы друг в друге. Система UF_6–BrF_3 интересна и с точки зрения поведения гексафторида урана при температурах менее 337,15 К, при которых в соответствии с диаграммой плавкости [2] понижение температуры приводит к образованию твёрдой фазы, состоящей из кристаллов UF_6. В связи с этим возникает научный интерес к равновесиям конденсированная фаза (твёрдое-жидкость)-пар в указанной системе при пониженных температурах (283,15; 293,15; 303,15; 313,15; 323,15; 333,15 К), чему и посвящена настоящая работа.

Экспериментальное изучение фазового равновесия проводили статическим методом при постоянной температуре. Экспериментальная установка и методика эксперимента описаны в [3]. Для приготовления смеси использовали трифторид брома, синтезированный по методике, приведённой в [4], и промышленный гексафторид урана, отвечающий ТУ 95.260-74. Основной примесью является фтористый водород, очистку от которого проводили продолжительной низкотемпературной вакуумной отгонкой.

Экспериментальные данные и рассчитанные по ним зависимости представлены на рис. 1. Аналитическое описание экспериментальных данных зависимости общего давления пара от состава проводили с помощью полинома:

$$P = B_0 + B_1 \cdot x_1 + B_2 \cdot x_1^2 + B_3 \cdot x_1^3 + + B_4 \cdot x_1^4 + B_5 \cdot x_1^5 + B_6 \cdot x_1^6, \qquad (1)$$

где P – давление насыщенного пара в системе; B_i – эмпирические коэффициенты; x_1 – мол. доля UF_6 в растворе.

Расхождения между экспериментальными и рассчитанными данными по давлению насыщенного пара не превышают 4 % отн. В качестве примера в табл. 1 представлены результаты обработки экспериментальных данных при 323,15 К.

Таблица 1. *Экспериментальные и рассчитанные по полиному (1) значения давления насыщенного пара и относительные погрешности между расчётными и экспериментальными значениями давления насыщенного пара в системе UF_6—BrF_3 при 323,15 К*

x_{UF_6}, мол. доля	0,040	0,070	0,130	0,170	0,205
$P_{эксп}$, кПа	22,0	32,8	52,6	57,5	65,4
$P_{расч}$, кПа	22,92	34,01	50,85	58,98	64,57
P, % отн.	3,99	3,76	3,32	2,57	1,34

Состав равновесного пара рассчитывали по методу Ярым-Агаева [5]. Допуская, что к насыщенному пару можно применить законы идеальных газов, расчёт состава пара, равновесного с жидкостью, можно провести по уравнению:

$$y_i = \frac{P_i^0 \cdot x_i \cdot \gamma_i}{P},$$

где P_i^0 – упругость пара чистого компонента; y_i – состав пара, мольн. доли; x_i – состав раствора, мольн. доля; γ_i – коэффициент активности компонента.

Коэффициенты активности компонентов определяли по уравнению [5]:

$$\gamma_1 = \exp\left[-x_2 \ln\alpha + \int_0^{x_2} (\ln\alpha)\, dx_2\right],$$

где γ_1 – коэффициент активности UF_6; x_2 – мольн. доля BrF_3 в растворе; α – коэффициент относительной летучести.

На рис. 1 видно, что в области полной растворимости UF_6 система имеет положительное отклонение от закона Рауля, линия жидкости и линия равновесного пара имеет классическую форму (так же, как и на диаграмме равновесия жидкость – пар в этой же системе при 343,15 и 353,15 К (рис. 2) [1]). Однако, в области ограниченной растворимости UF_6 состав раствора, состав и давление насыщенного пара в системе остаются постоянными (рис. 1).

Согласно законам Дальтона и Рауля давление насыщенного пара складывается из парциальных давлений компонентов, а парциальное давление любого компонента прямо пропорционально его концентрации в растворе [6]. Поэтому, начиная с точки *L*, характеризующей давление пара чистого растворителя (BrF_3), при добавлении UF_6 в раствор, его парциальное давление и общее давление пара в системе растёт (рис. 1, *б*). В точке *M*, характеризующей давление пара над раствором, насыщенным UF_6, значение его парциального давления в растворе становится равным упругости паров твёрдого UF_6:

$$P^{L}_{UF_6} = P^{0S}_{UF_6}, \quad (2)$$

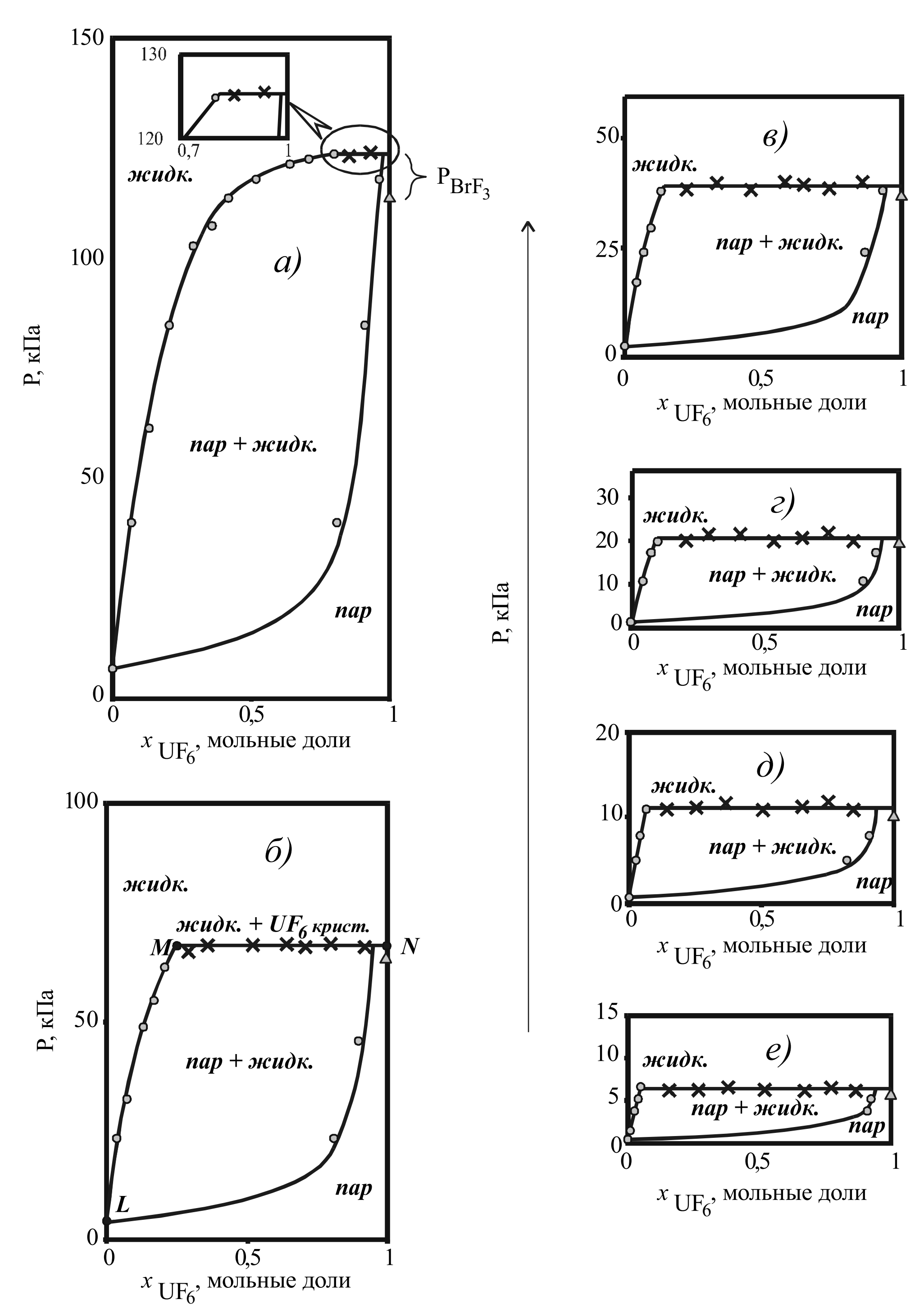


Рис. 1. *Зависимость давления насыщенного пара от состава жидкой и паровой фаз в системе UF_6–BrF_3 при следующих температурах: а) 333,15 К; б) 323,15 К; в) 313,15 К; г) 303,15 К; д) 293,15 К; е) 283,15 К; ◯ — экспериментальные данные в области полной растворимости UF_6; ✕ — экспериментальные данные в области ограниченной растворимости UF_6; △ — упругость пара твёрдого UF_6; P_{BrF_3} — парциальное давление BrF_3*

где $P^L_{UF_6}$ – парциальное давление гексафторида урана в жидкости; $P^{0S}_{UF_6}$ – упругость пара твёрдого гексафторида урана.

При этом происходит образование кристаллов UF_6 и при дальнейшем увеличении общего содержания гексафторида в системе согласно принципа Ле-Шателье образуется избыточное количество твёрдого UF_6, необходимое для выполнения условия (2).

В точке N (рис 1, *б*) давление складывается из парциального давления BrF_3 и парциального давления UF_6 в растворе, равного упругости паров его твёрдой фазы. Упругость пара твёрдого UF_6 отвечала известному эмпирическому уравнению [7]:

$$\lg P = 6,38353 + 0,007577 \cdot t - \frac{942,76}{t + 183,46},$$

где P – упругость пара твёрдого гексафторида урана, мм рт. ст.; t – температура, °С.

Парциальное давление BrF_3 определяется его содержанием в смеси и коэффициентами активности в жидкой фазе, которые в свою очередь зависят от состава раствора. Однако в области ограниченной растворимости UF_6 коэффициенты активности существенно изменяются при изменении температуры, т.к. температура влияет на состав насыщенного раствора. Этим можно объяснить увеличение парциального давления BrF_3 при увеличении температуры. Значения коэффициентов активности BrF_3 в насыщенном по UF_6 растворе при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2. *Значения коэффициентов активности BrF_3 в насыщенных по UF_6 растворах*

T, K	Состав насыщенного раствора, x_{BrF_3}, мол. доли	γ_{BrF_3}
283,15	0,96	0,96
293,15	0,94	1,02
303,15	0,90	1,01
313,15	0,87	1,04
323,15	0,77	1,09
333,15	0,19	1,67

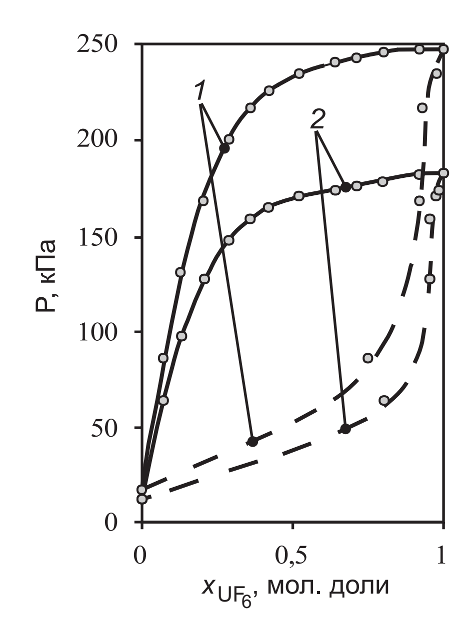


Рис. 2. *Зависимость давления от состава жидкой (——) и паровой (— — —) фаз в системе UF_6–BrF_3 при температурах: 1) 353,15 K; 2) 343,15 K*

Из табл. 2 видна тенденция роста значений коэффициентов активности трифторида брома в насыщенном растворе с повышением температуры, что подтверждает закономерность увеличения парциального давления BrF_3 в смеси.

Было проведено сравнение полученных данных по равновесию жидкость-пар в системе UF_6–BrF_3 с данными [2] по равновесию жидкость-твёрдое в этой же системе. В табл. 3 приведены значения составов насыщенных растворов и соответствующие им значения коэффициентов активности UF_6, полученные экспериментальным путём при исследовании равновесия жидкость-пар и при исследовании равновесия жидкость-твёрдое.

Из табл. 3 видно достаточно хорошее согласование данных по растворимости, полученных при изучении равновесия жидкость-пар, с данными по равновесию в конденсированной системе [2], что указывает на возможность косвенного определения растворимости одного из компонентов в бинарных

Таблица 3. *Сравнение значений концентраций UF_6 в насыщенном растворе и соответствующих им значений коэффициентов активности, полученных при исследовании равновесия жидкость-пар, со значениями, полученными при исследовании равновесия конденсированной системы*

T, K	Состав насыщенного раствора, x_{UF_6}, мол. доли		γ_{UF_6}	
	Жидкость-пар	Конденсированная система [2]	Жидкость-пар	Конденсированная система [2]
283,15	0,04	0,050	5,76	5,66
293,15	0,06	0,065	5,72	5,64
303,15	0,10	0,094	4,83	4,98
313,15	0,13	0,140	4,26	4,22
323,15	0,23	0,250	2,95	2,96
333,15	0,81	0,795	1,20	1,16

системах по данным парожидкостного равновесия.

Экспериментальные данные по изучению равновесия жидкость-пар в системе UF_6–BrF_3 позволяют проводить расчёты дистилляционных и ректификационных процессов разделения указанной системы на чистые компоненты и определять их оптимальные условия.

Работа выполнена при поддержке гранта по фундаментальным исследованиям в области технических наук Министерства образования РФ № 017с2003 и гранта межотраслевой программы сотрудничества между Министерством образования РФ и Министерством РФ по атомной энергии № 032с2003 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оствальд Р.В., Жерин И.И., Усов В.Ф. Изучение фазового равновесия жидкость – пар в системе UF_6–BrF_3 при 343,15 и 353,15 K // Современные техника и технологии: Труды IX междунар. научно-практ. конф. молодых учёных. – Томск, 2003.
2. Fischer J., Vogel R.C. Phase Equilibrium in the Condensed Systems Uranium hexafluoride – Bromine Trifluoride and Uranium hexafluoride – Bromine Pentafluoride // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – № 19. – P. 4829–4832.
3. Амелина Г.Н., Гордиенко В.В., Жерин И.И. и др. Объемные свойства IF_5 и BrF_3. Сообщение 1. Давление насыщенного пара пентафторида иода // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – Вып. 3. – С. 252–263.
4. Амелина Г.Н., Гордиенко В.В., Жерин И.И. и др. Объемные свойства IF_5 и BrF_3. Сообщение 2. Давление насыщенного пара пентафторида брома // Известия Томского политехнического университета. – 2002. – Т. 305. – Вып. 3. – С. 263–273.
5. Ярым-Агаев Н.Л., Калинченко В.П. // Математические методы химической термодинамики. – Новосибирск, 1982. – С. 118–126.
6. Хала Э., Пик И., Фрид В. и др. Равновесие между жидкостью и паром / Под ред. А.Г. Морачевского. – М.: Иностранная литература, 1962. – 438 с.
7. Walter B., Eberhard J. Uran. Varbindungen mit Fluor. – Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie /Trg/ – Bd. c 8.: Berlin, Spriger, 1980. – 301 s.

УДК 621.357.2.035.4 (088.8)